

①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 15 137 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 15 137.2  
㉑ Anmeldetag: 25. 4. 95  
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 96

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 L 1/02**  
C 08 J 5/18  
B 29 C 47/00  
B 29 C 55/28  
B 29 D 7/01  
// C08J 3/11, C08K  
5/32, 5/357, D01F 2/02

**DE 195 15 137 A 1**

⑦① **Anmelder:**  
Thüringisches Institut für Textil- und  
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

⑦④ **Vertreter:**  
Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773  
Hennef

⑦② **Erfinder:**  
Berghof, Klaus, 07407 Rudolstadt, DE; Michels,  
Christoph, Dr., 07407 Rudolstadt, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

US	50 68 269
US	48 72 983
US	48 14 440
US	46 34 447
US	44 26 228
EP	04 42 405
EP	00 42 517

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien**

⑤⑦ Das Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien nach dem Trocken-/Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug mit Ringdüse in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Verzug des extrudierten Lösungsschlauches in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsschlauch durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß man den Lösungsschlauch auf dem Wege von dem Ringdüsenaustritt bis zum Eintritt in das Fällmedium gleichzeitig in Extrusionsrichtung verzieht und durch einen in dem Schlauchinnenraum wirksamen Gasüberdruck in einem Verhältnis in dem Bereich zwischen 1 : 1 und 1 : 10 aufweitet und die ausgefällte Schlauchfolie nach dem Auswaschen des Aminoxids, Nachbehandeln und Trocknen randbeschneidet und die Folienbahnen gemeinsam oder getrennt auf eine bzw. zwei Wickelpositionen eines Rollenwicklers aufspult. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Cellulose-Flachfolien mit verbesserten Gebrauchseigenschaften, insbesondere verbesserten mechanischen Eigenschaften nach dem Aminoxid-Verfahren.

**DE 195 15 137 A 1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien nach dem Trocken-/Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug mit Ringdüse in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Verzug des extrudierten Lösungsschlauches in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus der Lösung durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung.

Aus der DE-PS 42 19 658 ist die Trocken-/Naßverspinnung von Lösungen aus Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser-Gemischen bekannt. Nach diesem Verfahren erreicht man durch das Schergefälle im Formwerkzeug eine Vororientierung der Cellulosemoleküle in Strömungsrichtung, die anschließend durch vergleichsweise geringen Verzug im Luftspalt zwischen dem Formwerkzeugaustritt und dem Fällbadeintritt wesentlich erhöht wird. Nach das DE-PS 43 08 524 erhält man mit einem Spinnverzug  $V < 3$  Fasern und Filamentgarne mit rundem und profiliertem Querschnitt mit sehr guten textilmekanischen Eigenschaften. Nach DE-PS 42 19 658 ist auch die Herstellung von Schlauchfolien für die Lebensmittelverpackung und von Flachfolien durch Extrusion durch Schlitzdüsen möglich. Durch den ausschließlichen Verzug dieser Folien in Längsrichtung und die damit verbundene starke Kristallinität besitzen insbesondere die Flachfolien verbesserungsbedürftige Gebrauchseigenschaften. Das gilt insbesondere für die mechanischen Eigenschaften quer zur Extrusionsrichtung. Darüber hinaus erfährt die Flachfolie im Luftspalt einen erheblichen Breitereinsprung. Dieser ist unerwünscht und führt neben unzureichender Folienbreite zu signifikanten Schwankungen in der Foliendicke.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien nach dem Trocken-/Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem wasserhaltigen N-Oxid eines tertiären Amins zu schaffen, durch das Cellulose-Flachfolien mit verbesserten Gebrauchseigenschaften hergestellt werden können. Insbesondere soll es nach dem neuen Verfahren möglich sein, Cellulose-Flachfolien zu schaffen, die biaxial verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Darüber hinaus soll auch ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien nach dem Trocken-/Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxids eines tertiären Amins geschaffen werden, das Flachfolien von ausreichender Breite und Konstanz der Foliendicke liefert. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den Lösungsschlauch auf dem Wege von dem Ringdüsenaustritt bis zum Eintritt in das Fällmedium gleichzeitig in Extrusionsrichtung verzieht und durch einen in dem Schlauchinnenraum wirksamen Gasüberdruck in einem Verhältnis in dem Bereich zwischen 1 : 1 und 1 : 10 aufweitet und die ausgefällte Schlauchfolie nach dem Auswaschen des Aminoxids, Nachbehandeln und Trocknen randbeschneidet und die Folienbahnen gemeinsam oder getrennt auf eine bzw. zwei Wickelpositionen eines Rollenwicklers aufspult. Es wurde gefunden, daß in dem extrudierten Schlauch aus Cellulose-

lösung in Amin-N-oxid/Wasser-Gemisch, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid/Wasser-Gemisch, ein biaxialer Verzug mit Orientierung der Cellulosemoleküle und damit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der erzeugten Folie in der Extrusionsrichtung und der Richtung senkrecht dazu erreicht wird. Diese Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften führen bei Flachfolien dazu, daß deren mechanische Eigenschaften weniger oder nicht mehr von der Beanspruchungsrichtung abhängen. Die Spaltbreite des nicht-ausfällenden Mediums, in der die Aufweitung des Lösungsschlauches erfolgt, liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 50 mm, insbesondere in dem Bereich von 2 bis 20 mm. Das Gas zur Erzeugung des Gasüberdrucks in dem Schlauchinnenraum zwischen Düse und Fällbad sollte in dem Fällmedium und in der Spinnlösung möglichst wenig löslich sein. Geeignete Gase sind insbesondere Luft und Stickstoff. Die erhaltenen Flachfolien können bei Wahl eines ausreichenden, auf den Längsverzug abgestimmten Aufweitungsverhältnisses bzw. Querverzugs der zugrunde liegenden Schlauchfolie in beiden Richtungen ähnliche textilmekanische Eigenschaften erhalten.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weitet man den Lösungsschlauch in einem Verhältnis in dem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 3 auf. Zweckmäßigerweise sind der Längsverzug in dem Spalt des nicht-ausfällenden Mediums, ggf. einschließlich der im Düsenkanal erreichten Vororientierung, und das Aufweitungsverhältnis etwa gleich, so daß sich in den beiden Richtungen etwa gleiche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften ergeben.

Vorzugsweise steuert man das Aufweitungsverhältnis des Lösungsschlauches durch den im Schlauchinnenraum herrschenden Gasüberdruck, den man durch Gaszufuhr durch einen Kanal in dem Ringdüsenkern des Formwerkzeugs aufrechterhält. Da geringe Mengen Gas durch seine Löslichkeit in der Celluloselösung oder auch mechanisch beim Eintritt des Lösungsschlauches in das Fällbad abgeführt werden, wird ständig Gas in das Luftkissen im Schlauchinnenraum nachgeliefert. Den gleichen Aufweitungseffekt erreicht man, wenn man den Raum außerhalb des Lösungsschlauches unter Vakuum hält; allerdings ist dann die Drucksteuerung schwieriger.

Zweckmäßigerweise liegt der Gasüberdruck in dem Schlauchinnenraum in dem Bereich von 0,1 bis  $10^3$  mbar, vorzugsweise von 1 bis 10 mbar.

Im allgemeinen führt man dem Schlauchinnenraum durch einen Kanal in dem Ringdüsenkern auch Fällmedium, vorzugsweise Wasser zu. Auf diese Weise wird die mit dem ausgefällten Celluloseschlauch abgeführte Menge Fällbadflüssigkeit ergänzt.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verzieht man den extrudierten Lösungsschlauch zwischen dem Ringdüsenaustritt und dem Eintritt in das Fällmedium in einem Verhältnis in dem Bereich  $1 < V < 3$ , vorzugsweise  $1,4 < V < 3$ .

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele und die Vergleichsbeispiele näher erläutert.

## Beispiel 1

In einem Knetter werden 43 000 g wäßrige 86,7%ige N-Methylmorpholin-N-oxid-Lösung, die gleichzeitig 70 g Polyethylenimin enthält, vorgelegt und 7000 g voraktivierte Cellulose (Holzzellstoff, Cuoxam-DP 500) zugegeben. Die Mischung wird auf 85°C Massetempera-

tur unter einem Vakuum von 20 bis 22 mbar aufgeheizt, entgast und bis zur vollständigen Auflösung etwa 5 Minuten geknetet. Die farblose bis hellgelbe Lösung mit einem Cellulosegehalt von 14% ist frei von cellulosischen Faserresten, hat einen Brechungsindex bei 50°C von 1,4833 und wird über eine Austragsschnecke und ein Filter kontinuierlich dem Vorratsbehälter einer Spinnereinrichtung zugeführt. Die Spinnlösung gelangt über eine Spinnpumpe mit 650 ml/min zur Spinndüse mit einem Ringspalt von 50 mm Durchmesser und einer Spaltbreite von 0,50 mm, die im Innenkern eine Zuführung für Gas und eine Zuführung für Wasser besitzt. Mittels Nadelventil und Manometer wird der zum Aufblasen des extrudierten Schlauches notwendige Luftüberdruck auf 6 mbar eingestellt. Die Wasserzuführung wird ebenfalls über ein Nadelventil geregelt, da für den laufenden Betrieb nur geringe Verluste ausgeglichen werden müssen.

Der Folienschlauch wird in dem Luftspalt einer Breite von 10 mm im Verhältnis 1 : 2 quer und im Verhältnis 1 : 1,5 längs orientiert, die Cellulose wird im Spinnbad aus verdünnter NMMNO-Lösung ausgefällt, das Aminoxid wird ausgewaschen, die Folie wird nachbehandelt, getrocknet, randbeschnitten und mit 25 m/min doppelt flach aufgewickelt. Die Flachfolie von 2 mal 15 cm Breite und einer Flächenmasse von 15 g/m<sup>2</sup> hat eine Längsfestigkeit von 304 MPa und eine Querfestigkeit von 210 MPa.

#### Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet. Der Verzug im Luftspalt erfolgt in Längs- und Querrichtung im Verhältnis 1 : 1,5. Die Wickelgeschwindigkeit beträgt 19 m/min. Man erhält eine doppelt flach gelegte Folie von 11 cm Breite mit einer Flächenmasse von 26 g/m<sup>2</sup> und einer Festigkeit von 275 MPa in Längs- und 190 MPa in Querrichtung.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet. Der extrudierte Folienschlauch wird jedoch bei gleichem Längsverzug in Querrichtung nicht verzogen. Man erhält eine Flachfolie von 2 mal 7 cm Breite und einer Flächenmasse von 30 g/m<sup>2</sup>. Ihre Längsfestigkeit beträgt 350 MPa und ihre Querfestigkeit 20 MPa.

#### Vergleichsbeispiel 2

Eine nach Beispiel 1 hergestellte Cellulose-Lösung wird durch eine lineare Schlitzdüse von 15 cm Länge und 0,50 mm Breite extrudiert und im Luftspalt von 10 mm Breite im Verhältnis 1 : 2,5 in der Extrusionsrichtung verzogen und wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet. Die erhaltene Flachfolie mit einer Breite von 10 cm schwankt in ihrer Dicke um  $\pm 150\%$  um den Mittelwert.

Die erfindungsgemäß zwischen dem Auswaschen und dem Trocknen der ausgefallenen Schlauchfolie erfolgende Nachbehandlung umfaßt jede Behandlung zum Zwecke der Verbesserung oder Veränderung der Eigenschaften der erzeugten Flachfolie, wie z. B. das Bleichen, Weichmachen, Avivieren oder Waschen. Es hat sich gezeigt, daß diese Nachbehandlungen nach dem Trocknen der Folie nur mit Schwierigkeiten oder gar nicht mehr durchgeführt werden können.

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Flachfolien nach dem Trocken-/Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiärenamins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch ein Formwerkzeug mit Ringdüse in ein die Cellulose nicht ausfällendes Medium, Verzug des extrudierten Lösungsschlauches in diesem Medium und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsschlauch durch Berührung mit einem Fällmedium ohne wesentliche Verstreckung, dadurch gekennzeichnet, daß man

den Lösungsschlauch auf dem Wege von dem Ringdüsenaustritt bis zum Eintritt in das Fällmedium gleichzeitig in Extrusionsrichtung verzieht und durch einen in dem Schlauchinnenraum wirksamen Gasüberdruck in einem Verhältnis in dem Bereich zwischen 1 : 1 und 1 : 10 aufweitet und

die ausgefallene Schlauchfolie nach dem Auswaschen des Aminoxids, Nachbehandeln und Trocknen randbeschnet und die Folienbahnen gemeinsam oder getrennt auf eine bzw. zwei Wickelpositionen eines Rollenwicklers aufspult.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Lösungsschlauch in einem Verhältnis in dem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 3 aufweitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Lösungsschlauch in dem nicht ausfällenden Medium in einem Verhältnis in dem Bereich  $1 < V < 3$ , vorzugsweise  $1,44 < V < 3$  verzieht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aufweitungsverhältnis des Lösungsschlauches durch den im Schlauchinnenraum herrschenden Gasüberdruck steuert, den man durch Gaszufuhr durch einen Kanal in dem Ringdüsenkern aufrechterhält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Schlauchinnenraum einen Gasüberdruck in dem Bereich von 0,1 bis 10<sup>3</sup> mbar aufrechterhält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Verzug und die Aufweitung in einer Schicht des nicht ausfällenden Mediums einer Breite in dem Bereich von 2 bis 50 mm durchführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Schlauchinnenraum durch einen Kanal in dem Ringdüsenkern Fällmedium zuführt.

- Leerseite -